

Abstract attached

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-88020

(43)公開日 平成10年(1998)4月7日

(51)Int.Cl.⁶

C 09 B 67/20

識別記号

F I

C 09 B 67/20

K

E

L

63/00

63/00

67/46

67/46

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願平8-244652

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(22)出願日 平成8年(1996)9月17日

(72)発明者 嶋田 勝徳
茨城県鹿島郡神栖町知手120-1

(72)発明者 脇方 晃洋
茨城県鹿島郡波崎町柳川4081

(72)発明者 稲田 和枝
千葉県香取郡東庄町小南28

(72)発明者 田中 祥三郎
茨城県鹿島郡神栖町知手120-1

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 アゾレーキ顔料組成物、その製造方法および顔料分散体

(57)【要約】

【解決手段】 (1) 4-アミノトルエン-3-スルホン酸のジアゾ化物と、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料をレーキ化して成るアゾレーキ顔料(A)及び(2)アミノタルイミドのジアゾ化物と、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料をレーキ化して成るアゾレーキ顔料(B)を含有するアゾレーキ顔料組成物。

【効果】 本発明の顔料組成物は、色相の青味化、透明化、着色力および耐水性の向上が同時に達成できる。特に平版インキに使用した場合、インキ肉厚部の黒目化に対する効果が大きい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 4-アミノトルエン-3-スルホン酸のジアゾ化物と、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料をレーキ化して成るアゾレーキ顔料(A)及び(2)アミノフタルイミドのジアゾ化物と、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料をレーキ化して成るアゾレーキ顔料(B)を含有することを特徴とするアゾレーキ顔料組成物。

【請求項2】 アゾレーキ顔料(A)及びアゾレーキ顔料(B)の割合がモル比で99.9:0.1~80:20の範囲にある請求項1記載のアゾレーキ顔料組成物。

【請求項3】 (1) 4-アミノトルエン-3-スルホン酸及び(2)アミノフタルイミドから成る混合物をジアゾ化した後、ジアゾ化混合物を3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料組成物をレーキ化することを特徴とする請求項1記載のアゾレーキ顔料(A)及びアゾレーキ顔料(B)を含有するアゾレーキ顔料組成物の製造方法。

【請求項4】 (1) 4-アミノトルエン-3-スルホン酸及び(2)アミノフタルイミドの使用割合がモル比で99.9:0.1~80:20の範囲にある請求項3記載のアゾレーキ顔料組成物の製造方法。

【請求項5】 請求項1又は2記載のアゾレーキ顔料組成物及び顔料分散用樹脂を含有する顔料分散体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種の用途、特に印刷インキの着色に有用なアゾレーキ顔料、その製造方法及び該顔料を用いた顔料分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】 4-アミノトルエン-3-スルホン酸をジアゾ成分とし、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシナフタレン等をカップラー成分としてカップリング反応させた後、レーキ化して得られたアゾ顔料は、有用な着色剤として知られており、様々な用途で広く使用されている。このようにして得られた顔料の粒子径や粒子形は、該顔料を使用した分散体の様々な適性に影響を与えており、例えば印刷インキにおいては、鮮明性、透明性、着色力、色相、流動性等と密接に関連している。

【0003】 粒子径の制御等の方法としては、カップラー成分の一部を他の成分に代える方法が広く検討されており、例えば、特開昭61-181864号公報、特開昭62-138560号公報、特開昭62-138561号公報には、ビスナフチルアミン類を用いる方法、特開昭61-203176号公報には、2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボイルアニライド誘導体を用

いる方法、特開昭61-272271号公報には、アセトアセトアニライド類またはピラゾロン類を用いる方法、特開昭63-225661号公報には、3-ヒドロキシ-2-ナフタマイド-N-ナフタレン誘導体を用いる方法、特開平4-146969号公報及び特開平4-180969号公報には、N-フェニルアルキレン-2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸アミド誘導体を用いる方法、特開昭62-54763号公報には、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸誘導体を用いる方法等が知られている。また、特開平1-193364号公報にはジアゾ成分の一部をジアルキルアミノアルキレンアミノスルホニル基を有するアニリン誘導体に代える方法、特開平3-97762号公報にはジアゾ成分の一部を電子吸引性基を含有し可溶性基を有しないベンゼン系アミンに代える方法がそれぞれ知られている。

【0004】 また、これらのアゾレーキ顔料の中でも、3-ヒドロキシ-4-[(4-メチル-2-スルフォフェニル)アゾ]-2-ナフタレンカルボン酸カルシウム塩(カーミン6B)は、印刷インキのプロセス色用の紅顔料として広く使用されているが、用途適性上、青味づけによる色相補正を必要とする場合がある。

【0005】 この青味づけの方法には、ジアゾ成分の一部にトビアス酸を使用する方法が知られており、この他に、特開昭61-7367号公報及び特開昭61-123668号公報には、ジアゾ成分に特定のアニリン誘導体のジアゾ化合物を使用する方法が知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 印刷インキに求められる用途適性として、鮮明性、透明性、着色力が挙げられるが、顔料の粒子径が微細なほど、これらの適性が向上する傾向にある。例えば、紅顔料では、一般に粒子径が細くなるほど色相の黄味化が生じるが、これを補正し、色相を青味化するためにトビアス酸等を使用した場合、一定量以上使用しても顔料粒子の微細化による色相の黄味化の影響が強まるため、より多量のトビアス酸等を使用しなければならない。また、青味の程度によっては希望する色相が得られない場合もある。

【0007】 一方、上記のジアゾ成分またはカップラー成分の一部を他の成分に置き換える方法は、これらの方を使わない顔料に比べて、一般に、耐水性、耐アルコール性の低下を招き、また原料コストの上昇を招くという問題点がある。

【0008】 特に、印刷インキ用の顔料では、より少量で、鮮明性、透明性、着色力の向上および色相の青味化において同時に効果があると共に、耐水性を低下させない添加成分が望まれている。

【0009】 本発明が解決しようとする課題は、添加成分の使用量を抑え、色相の鮮明性、透明性、着色力の改良および色相の青味化を同時に行ない、耐水性が低下しないアゾレーキ顔料組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、(1)4-アミノトルエン-3-スルホン酸のジアゾ化物と、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料をレーキ化して成るアゾレーキ顔料(A)及び(2)アミノフタルイミドのジアゾ化物と、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料をレーキ化して成るアゾレーキ顔料(B)を含有することを特徴とするアゾレーキ顔料組成物を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のアゾレーキ顔料組成物は、例えば、(1)4-アミノトルエン-3-スルホン酸及び(2)アミノフタルイミドから成る混合物をジアゾ化した後、ジアゾ化混合物を3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料組成物をレーキ化する方法によって、製造することができる。

【0012】本発明のアゾレーキ顔料組成物中のアゾレーキ顔料(A)とアゾレーキ顔料(B)の割合は、モル比で99.9:0.1~80:20の範囲が好ましい。

【0013】そのような比率の本発明のアゾレーキ顔料組成物は、上記の製造方法において、ジアゾ化混合物中の(1)4-アミノトルエン-3-スルホン酸及び(2)アミノフタルイミドの割合をモル比で99.9:0.1~80:20の範囲とすることによって得られる。

【0014】ジアゾ化混合物中には、ジアゾ成分の15モル%以内であれば、上記成分の異性体や誘導体、例えば1-アミノ-4-メチルベンゼン-3-スルホン酸等が含まれていても良い。

【0015】カップラー成分は、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸または2-ヒドロキシナフタレンあるいはそれらの混合物であるが、カップラー成分の15モル%以内であれば、上記成分の異性体や誘導体が含まれていても良い。

【0016】本発明のアゾレーキ顔料組成物の製造方法では、従来公知のアゾレーキ顔料の製造法に準じて、上記ジアゾ成分を常法に従ってジアゾ化し、一方上記カップラー成分を常法に従ってカップリングし、カップリングと同時あるいは後にレーキ化する。このとき顔料レーキ化用金属としては、例えば、バリウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウム等が挙げられる。また、アゾレーキ顔料の製造中、顔料粒子の凝集を防ぐために、ロジン等の樹脂酸を添加しても良く、その添加量や添加時期は制限されない。さらに、該顔料スラリーまたはウェットケーキを、必要に応じて、脂肪酸、スルホ琥珀酸ジアルキルエステル等のアニオン系界面活性剤また

は市販の各種ノニオン系界面活性剤を用いて処理することもできる。

【0017】本発明の顔料組成物は、印刷インキ用ビヒクル、塗料用ビヒクル等に分散させることにより顔料分散体を提供する。これら顔料分散体は公知の方法により、ロジン変性フェノール、石油樹脂、アルキッド樹脂等のビヒクル、体质顔料、溶剤およびその他助剤等を使用して製造される。

【0018】

10 【実施例】以下、実施例、比較例および試験例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。なお、以下の例において、「部」および「%」は、特に断りのない限り、重量基準である。

【0019】<実施例1>4-アミノトルエン-3-スルホン酸9部および4-アミノフタルイミド0.87部を水1500部に分散させた後、35%塩酸65部を加え、5°C以下に保ちながら、40%亜硝酸ナトリウム95部を滴下して、ジアゾ成分(A)を作製した。

20 【0020】次に、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸1.03部を水3000部に分散させた後、25%水酸化ナトリウム水溶液201部を加えて溶解させた後、5°C以下に冷却して、カップラー成分(B)を得た。

【0021】このカップラー成分(B)を攪拌しながら、ジアゾ成分(A)を滴下してカップリング反応させた。反応混合液に、ガムロジンの10%アルカリ水溶液316部を加えた後、35%塩化カルシウム水溶液223部を加えて60分以上攪拌して、レーキ化反応を終了させた。反応混合液に、塩酸を滴下して、pHを7.0~8.0の間に調整した後、60°Cまで昇温し、同温度

30 で60分間攪拌した後、生成物を沪過し、沪取した残渣を水洗して、顔料分20~30%の含水顔料を得た。

【0022】<比較例1>4-アミノトルエン-3-スルホン酸100部を水1500部に分散後、35%塩酸65部を加え、5°C以下に保ちながら、40%亜硝酸ナトリウム95部を滴下しジアゾ成分(C)を作製した。

【0023】実施例1において、ジスアゾ成分(A)に代えて、ジスアゾ成分(C)を用いた以外は、実施例1と同様にして、含水顔料を得た。

40 【0024】<比較例2>4-アミノトルエン-3-スルホン酸9部およびトビアス酸1.2部を水1500部に分散後、35%塩酸65部を加え、5°C以下に保ちながら、40%亜硝酸ナトリウム95部を滴下しジアゾ成分(D)を作製した。

【0025】実施例1において、ジスアゾ成分(A)に代えて、ジスアゾ成分(D)を用いた以外は、実施例1と同様にして、含水顔料を得た。

50 【0026】<実施例2>4-アミノトルエン-3-スルホン酸9.8部および4-アミノフタルイミド1.73部を水1500部に分散させた後、35%塩酸65部を加え、5°C以下に保ちながら、40%亜硝酸ナトリウム

95部を滴下して、ジアゾ成分（E）を作製した。

【0027】次に、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸103部を水3000部に分散させた後、25%水酸化ナトリウム水溶液201部を加えて溶解させた後、5°C以下に冷却して、カップラー成分（F）を得た。

【0028】このカップラー成分（F）を攪拌下、ジアゾ成分を滴下してカップリング反応させた。反応混合液に、ガムロジンの10%アルカリ水溶液519部を加えた後、35%塩化カルシウム水溶液247部を加えて60分以上攪拌して、レーキ化反応を終了させた。さらに60°Cまで昇温し、同温度で60分攪拌した後、生成物を沪過し、沪取した残渣を水洗して、顔料分20~30%の含水顔料を得た。

【0029】<実施例3>4-アミノトルエン-3-スルホン酸95部および4-アミノフタルイミド4.33部を水1500部に分散させた後、35%塩酸65部を加え、5°C以下に保ちながら、40%亜硝酸ナトリウム95部を滴下してジアゾ成分（G）を作製した。

【0030】次に、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸103部を水3000部に分散させた後、25%水酸化ナトリウム水溶液201部を加えて溶解させた後、5°C以下に冷却して、カップラー成分（H）を得た。

【0031】実施例2において、ジアゾ成分（E）に代えて、ジアゾ成分（G）を使用し、カップラー成分（F）に代えて、カップラー成分（H）を用いた以外は、実施例2と同様にして含水顔料を得た。

【0032】<比較例3>4-アミノトルエン-3-スルホン酸100部を水1500部に分散させた後、35%塩酸65部を加え、5°C以下に保ちながら、40%亜硝酸ナトリウム95部を滴下してジアゾ成分（J）を作製した。

【0033】次に、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸97.85部およびナフトールAS4.46部を水3000部に分散させた後、25%水酸化ナトリウム水溶液201部を加えて溶解させた後、5°C以下に冷却し、カップラー成分（K）を得た。

【0034】実施例2において、ジアゾ成分（E）に代

えて、ジアゾ成分（J）を使用し、カップラー成分（F）に代えて、カップラー成分（K）を用いた以外は、実施例2と同様にして含水顔料を得た。

【0035】《試験例》

<オフセットインキの調製>実施例および比較例で得た各含水顔料、「KM-51」（大日本インキ化学工業（株）製の平版インキ用ワニス）及び軽油を混合した後、フラッシング法により顔料分25%のベースインキを作製した後、3本ロールミルを使用して顔料分17%、タック値が8.5~9.5のオフセットインキを調整した。最終のインキ組成を以下に示す。

顔料 17部

「KM-51」ワニス 65部

軽油 18部

【0036】<白インキの調製>評価用の白インキとして、大日本インキ化学工業（株）製「ニューチャンピオン（New Champion）AT 179白インキを使用した。

【0037】《評価方法》インキ透明性は、オフセットインキをアート紙に展色（ドローダウン）し、また、インキ着色力は、上記オフセットインキと白インキを1:20の比で混合し、3本ロールを用いて練肉した淡色インキをアート紙に展色して評価した。比較例1で得た顔料を用いた展色板を標準とした相対評価により、評価した結果を表1にまとめて示した。なお、透明性は目視判定5段階〔1（透明性小）>>>5（透明性大）〕で判定した。

【0038】また、顔料の耐水性を試験するため、以下の試験を行った。乾燥重量で5gに相当する含水顔料を秤取り、以降JIS K-5101-22法の顔料の水溶分試験法に従い、顔料をイオン交換水中で煮沸後、ろ過を行い、100mlの水溶液を得た。この水溶液の着色度合いを目視判定5段階〔1（着色大）>>>5（着色小）〕で判定し、顔料の耐水性を評価し、その結果を表1にまとめて示した。

【0039】

【表1】

	色相	透明性	着色力	耐水性
比較例1	標準(青味赤色)	1	標準	3
比較例2	青味	1. 5	+2%	2
実施例1	青味	3	+4%	5
実施例2	青味	4	+4%	4
実施例3	強い青味	5	+7%	4
比較例3	黄味	4	+4%	1

【0040】

【発明の効果】本発明の顔料組成物は色相の青味化、透明化、着色力および耐水性の向上が同時に達成できる。*

*特に平版インキに使用した場合、インキ肉厚部の黒目化に対する効果が大きい。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

C 09 D 11/02

識別記号

F I

C 09 D 11/02

[First Hit](#)

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)



L1: Entry 1 of 10

File: DWPI

Apr 7, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-267318

DERWENT-WEEK: 199824

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Azo lake colour compositions, for colouring printing inks - are obtained by forming mono-azo dye prepared by coupling reaction of diazotised product of 4-amino:toluene-3-sulphonic acid and 3-hydroxy-2-naphthoic acid, etc., having improved transparency

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
DAINIPPON INK & CHEM INC	DNIN

PRIORITY-DATA: 1996JP-0244652 (September 17, 1996)



PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input checked="" type="checkbox"/> JP 10088020 A	April 7, 1998		005	C09B067/20

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 10088020A	September 17, 1996	1996JP-0244652	

INT-CL (IPC): [C09 B 63/00](#); [C09 B 67/20](#); [C09 B 67/46](#); [C09 D 11/02](#)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10088020A

BASIC-ABSTRACT:

An azo lake colour composition comprises (A) an azo lake colour (A) obtd. by making a monoazo dye prep'd. by coupling reaction of a diazotised prod. of 4-aminotoluene-3-sulphonic acid and 3-hydroxy-2-naphthoic acid or 2-hydroxynaphthalene into a lake colour and (2) an azo lake colour (B) obtd. by making a monoazo dye prep'd. by coupling reaction of a diazotised prod. of aminophthalimide and 3-hydroxy-2-naphthoic acid or 2-hydroxynaphthalene into a lake colour.

Also claimed are colour dispersion contg. the azo lake colour compsn. and a resin for dispersing the colour.

USE - The azo lake colour are useful for colouring printing inks.

ADVANTAGE - The azo lake colour compsns. can both improve clarity, transparency and staining powder of printing inks and blue the hue of printing inks with lessening the amts. of ink additives without fall of water resistance. When the compsn. is used in lithographic inks, the build-up portions of the inks have increased

blacking

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: AZO LAKE COLOUR COMPOSITION COLOUR PRINT INK OBTAIN FORMING MONO AZO
DYE PREPARATION COUPLE REACT DIAZOTISE PRODUCT AMINO TOLUENE SULPHONIC ACID HYDROXY
NAPHTHOIC ACID IMPROVE TRANSPARENT

DERWENT-CLASS: E21 G02

CPI-CODES: E21-C10; E21-C16; G02-A04B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 *01*

Fragmentation Code

A220 A238 A256 A313 A960 C710 G015 G022 G023 G111
G221 H4 H401 H441 H8 J011 J131 K0 K4 K431
K5 K534 M1 M122 M145 M210 M211 M240 M281 M320
M411 M510 M520 M532 M540 M630 M782 M903 M904 Q332
R024 W002 W031 W111 W122 W130 W334 W542

Markush Compounds

199824-C9101-M

Chemical Indexing M4 *02*

Fragmentation Code

A220 A238 A256 A313 A960 C710 D013 D021 D022 D611
G022 G023 G221 H4 H401 H441 H8 J011 J131 J5
J522 K0 K5 K534 L9 L930 M1 M124 M145 M280
M320 M411 M511 M520 M531 M540 M630 M782 M903 M904
Q332 R024 W002 W030 W111 W122 W131 W334 W542

Markush Compounds

199824-C9102-M

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-083443

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)